

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-60126

(43)公開日 平成7年(1995)3月7日

(51)IntCl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 29/46	Z A B A	9343-4G		
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/94				
			B 0 1 D 53/ 36	Z A B
				1 0 2 D

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-213088

(22)出願日 平成5年(1993)8月27日

(71)出願人 000005441

パプコック日立株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番2号

(72)発明者 今田 尚美

広島県呉市宝町3番36号 パプコック日立

株式会社呉研究所内

(72)発明者 加藤 泰良

広島県呉市宝町3番36号 パプコック日立

株式会社呉研究所内

(74)代理人 弁理士 川北 武長

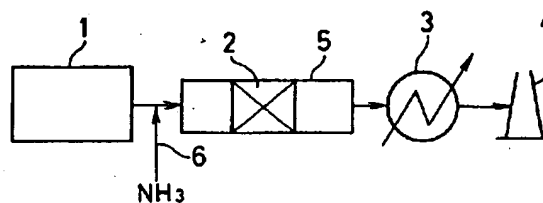
(54)【発明の名称】 排ガス中の亜酸化窒素除去用触媒

(57)【要約】

【目的】 耐熱性が改善され、かつSO_xと触媒との反応による劣化を防止し、より低温度から高いN₂O除去活性を示す排ガス中の亜酸化窒素除去用触媒を提供すること。

【構成】 担体としてゼオライトを用いた排ガス中の亜酸化窒素(N₂O)のアンモニア還元による除去用触媒において、担体としてペンタシル型ゼオライトを用い、これに触媒成分として鉄(Fe)を担持したことを特徴とする排ガス中の亜酸化窒素の除去用触媒。

【効果】 本発明に触媒により、オゾン層の破壊物質であるN₂Oの除去を通常燃焼排ガス温度である350～500℃において行うことが可能である。



1 : 燃焼器
2 : N₂O除去触媒
3 : 熱交換器
4 : 煙突
5 : 反応器
6 : アンモニア

【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体としてゼオライトを用いた排ガス中の亜酸化窒素 (N_2O) のアンモニア還元による除去用触媒において、担体としてペンタシル型ゼオライトを用い、これに触媒成分として鉄 (Fe) を担持したことを特徴とする排ガス中の亜酸化窒素除去用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は排ガス中の亜酸化窒素の除去用触媒に係り、特に低温で高活性の排ガス中の亜酸化窒素除去用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、大気中の二酸化炭素 (CO_2) の増加に伴う地球温暖化現象、窒素酸化物 (NO_x) や硫黄酸化物 (SO_2) による酸性雨に基づく森林の被害等、地球レベルでの環境破壊が顕在化し、その対策が人類の緊急課題となりつつある。これら地球レベルでの環境破壊の一つとして、オゾン層の破壊があり、フロン、メタンなどのほかに、亜酸化窒素 (N_2O) がその原因物質の一つに上げられている。特に近年は、各種燃焼器から排出される酸性雨の原因物質である NO_x を低レベルで抑えるため、低温燃焼が行なわれることが多くなっており、その場合に N_2O の排出量が増加することが知られている。

【0003】 N_2O の除去用触媒としては高温下で触媒を用いて熱分解する方法が一般に知られており、亜鉛をはじめとする各種元素の酸化物を触媒にしたものが研究されている。これとは別に本発明者らは、モルデナイト、クリノプチライト、ホージャサイトまたはゼオライト Y に Fe または水素を置換した触媒でアンモニアにより N_2O を還元する触媒とそのプロセスを発明し、特許出願 (特公平4-17083号公報) している。この除去プロセスは、図1に示すように、燃焼器1から排出された N_2O を含有する各種排ガスの流路に設けられた反応器5中に N_2O 除去触媒2が充填され、その上流に排ガス中に NH_3 を注入し、温度400℃以上の温度域で N_2O をアンモニア還元するものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記 N_2O の除去に関する従来技術のうち、亜鉛等の酸化物を触媒とする熱分解法は反応温度が高いことと、使用する触媒が排ガス中の SO_x により劣化するという問題を有していた。これに対し、 Fe 置換ゼオライトを使用してアンモニアにより還元する方法は、亜鉛等の酸化物を触媒とする熱分解法よりも低温活性に優れている。しかしながら、その低温活性は十分とはいえず、実際には450℃以上の高温の排ガス温度域でなければ実質的な除去性能は得られず、そのため耐熱性の点で問題を生じ、また、排ガス中の SO_x とゼオライトとの反応による劣化を無視できないなどの問題もあった。

【0005】 本発明の目的は、上記従来技術の欠点である耐熱性、 SO_x と触媒との反応による劣化を防止し、より低温から高い N_2O 除去活性を示す排ガス中の亜酸化窒素除去用触媒を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的は、担体としてゼオライトを用いた排ガス中の亜酸化窒素 (N_2O) のアンモニア還元による除去用触媒において、担体としてペンタシル型ゼオライトを用い、これに触媒成分として鉄 (Fe) を担持したことを特徴とする排ガス中の亜酸化窒素除去用触媒により達成される。

【0007】

【作用】 本発明者らの研究によれば、前述した従来触媒の問題点である低温活性、耐熱性および耐 SO_x 性が劣る点は以下の理由によることが判明した。すなわち、低温活性が低く、かつ熱により劣化しやすいのは、活性成分を支持している単体であるゼオライトの熱または脱アルミニウムによる結晶構造の破壊により生じる。さらに、触媒の SO_x による劣化は、触媒活性成分である金属酸化物の触媒作用によって排ガス中の SO_x の主成分である SO_2 が SO_3 に酸化され、この SO_3 がゼオライトの結晶骨格中に存在するアルミニウムと反応し、比表面積の低下や細孔の閉塞を引き起こすことによって起こる。

【0008】 このようなゼオライトの耐熱性、耐 SO_x 性は、ゼオライトの結晶骨格中に存在するアルミニウムの濃度、すなわち、ゼオライト中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比に大きく依存する。また、特公平4-17083にあるように、 N_2O 除去には、 Fe をモデルナイト、クリノプチライト、ホージャサイト及びゼオライト Y といった担体に担持した触媒が有効であり、その他の担体、たとえば TiO_2 、 α -アルミナ、シリカアルミナを用いるとかえって N_2O を生成する。このように、担体の種類、組成等が触媒の活性に大きく影響する。

【0009】 以上のような考察をもとに鋭意検討した結果、本発明者らはペンタシル型ゼオライトを担体とし、これに活性成分として Fe を担持した触媒が、従来の触媒よりも優れた触媒活性を有することを見出した。本発明による触媒で担体として用いているペンタシル型ゼオライトは、富永博夫編「ゼオライトの科学と応用」29頁に記してあるように、複雑な骨組構造を有するゼオライトで、従来触媒に担体として用いているモルデナイト、クリノプチライト、ホージャサイト及びゼオライト Y と比較して、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が高い。このような特徴を持つペンタシル型ゼオライトを Fe と組み合わせることにより、従来にない耐熱性、耐 SO_x 性の高い高活性な触媒を得ることが可能になる。本発明で使用する可能なゼオライトは、ペンタシル型ゼオライトに総称されるものであればどのようなものでもよいが、一般に ZSM-5 と呼ばれているゼオライトで、 SiO_2/Al

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が20~200、好ましくは20~150の範囲のものが好適である。また上記ゼオライトにおけるFe担持方法は、その目的を達成することができればどのような方法であつてもよく、ゼオライトの骨組構造が保持された。Fe担持ゼオライトが得られる限り、本発明の範囲内である。

【0010】本発明において、ペンタシル型ゼオライトを担体とし、これに触媒成分として鉄を担持させるには、適当な鉄化合物、例えば硝酸鉄、酢酸鉄などの水溶液に前記担体を浸漬または含浸させればよい。また本発明の触媒を用いて排ガス中の亜酸化窒素を除去するには、従来と同様に図1のようなフロー図に従って行えばよい。

【0011】本発明による触媒は、従来の触媒で担体として用いているモルデナイト、クリノプチライト、ゼオライトY、およびホージャサイトと比べ、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が高いため、従来よりも低温活性に優れ、さらに、熱および SO_x による担体の劣化が見られない。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明する。

実施例1

ペンタシル型ゼオライト(PQ社製ZSM-5、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比=30)50gを硝酸鉄III($\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)18gを含む水溶液100ml中に投入後、砂浴上150℃で攪拌しながら蒸発乾固した。得られたFe担持ゼオライトを、電気炉中550℃で2時間焼成した。得られた粉末を油圧プレスを用い3

ton/cm²でペレット状に成形し、さらにこれを破碎して10~20メッシュの触媒を得た。

実施例2

実施例1の硝酸鉄IIIを酢酸鉄($\text{Fe}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$)8.5gに変更して、他は同様にして触媒を調製した。

実施例3~5

実施例1における硝酸鉄III18gを0.6g、6gおよび36gに変更して、他は同様にして触媒を調製した。

比較例1

実施例1のゼオライトを $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比=23のモルデナイト(東ソ製)に替えて、同様にして触媒を調製した。

比較例2、3

実施例1の硝酸鉄IIIを等モルの酢酸銅($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)および硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)に替えて、他は同様にして触媒を調製した。

【0013】実施例1~6および比較例1~3の触媒に対し、表1の条件で N_2O 除去率を測定した。

実施例6

実施例1に用いたゼオライトを $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比=80であるZSM-5(PQ社製)に替えた以外は実施例1と同様にして触媒を調整した。

【0014】

【表1】

項 目		N_2O 熱分解	N_2O の NH_3 還元
触媒形状		10~20メッシュ	10~20メッシュ
触媒量(ml)		1.8	1.8
通ガス量(l/hr)		182	182
空間速度(h^{-1})		120000	120000
ス 成	N_2O (ppm)	200	200
	NH_3 (ppm)	0	240
	CO_2 (%)	12	12
	O_2 (%)	3	3
	H_2O (%)	12	12
	N_2	残部	残部

図2は、実施例1および比較例1の触媒の N_2O 除去率の温度依存性を示したものである。本図から明らかなように、本発明による触媒は従来の触媒よりも低温で活性を示し、反応温度が50℃以上も低下している。

【0015】また、表2に実施例1~6の触媒における450℃での N_2O 除去率を示した。

【0016】

【表2】

触 媒	ゼオライトの SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比	鉄担持量 (wt%)		450 ℃での N ₂ O 除去率 (%)
		原料	Fe担持量	
実施例1	30	硝酸鉄	3	71
実施例2	30	酢酸鉄	3	69
実施例3	30	硝酸鉄	0.1	55
実施例4	30	硝酸鉄	1	68
実施例5	30	硝酸鉄	6	73
実施例6	80	硝酸鉄	3	50

本表より、本発明の触媒は鉄原料の種類が変わっても同様に高活性であり、また、鉄担持量は、0.1 wt %以上、好ましくは0.5 wt %以上必要であることが分かる。

【0017】さらに、実施例1および比較例2、3の触媒を用い、表1に示した組成のガス中にSO₂を200 ppmになるように添加し、450℃で30時間の耐久性

テストを行なった。得られた結果は表3のごとくであり、本発明の実施例による触媒は、SO₂含有ガス中の性能変化はほとんど認められず、従来の触媒（比較例2、3）に較べて耐SO_x性の極めて優れたものであることが分かる。

【0018】

【表3】

触 媒	活性成分		450 ℃におけるN ₂ O除去率 (%)	
	成 分	担持量(wt %)	初 期	耐SO _x 試験後
実施例1	Fe	3	71	69
比較例2	Cu	3	35	20
比較例3	Ni	3	30	11

【0019】

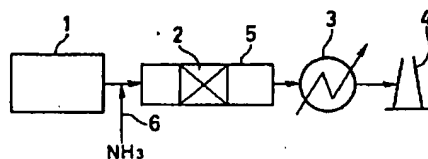
【発明の効果】本発明の触媒により、オゾン層の破壊物質であるN₂Oの除去を通常燃焼排ガス温度である350～500℃において行なうことが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の触媒を用いてN₂Oを除去するプロセスを示すフロー図。

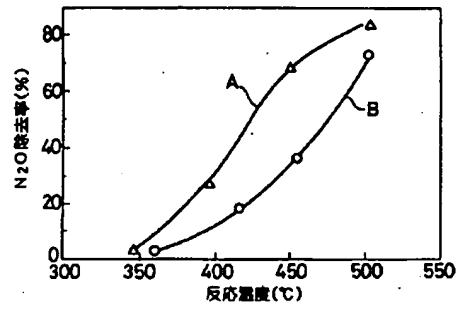
【図2】実施例1および比較例1の触媒のN₂O除去活性の温度依存性を示す図。

【図1】



- 1 : 燃焼器 4 : 排気
2 : N₂O除去触媒 5 : 反応器
3 : 熱交換器 6 : アンモニア

【図 2】



A : 実施例 1
B : 比較例 1

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

B 0 1 J 20/16

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7202-4G